



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 195 20 964 A 1**

51 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 09 C 3/06**  
C 09 C 1/82  
C 09 C 1/00

21 Aktenzeichen: 195 20 964.8  
22 Anmeldetag: 8. 6. 95  
23 Offenlegungstag: 12. 12. 95

DE 195 20 964 A 1

14

71 Anmelder:

Institut für neue Materialien gemeinnützige GmbH  
Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken, DE

72 Vertreter:

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803  
München

73 Erfinder:

Schmidt, Helmut, 66130 Saarbrücken, DE; Mennig,  
Martin, 66287 Quierschied, DE; Kalleder, Axel, 66125  
Saarbrücken-Dudweiler, DE

54 Beschichtete anorganische Pigmente, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

57 Beschrieben werden beschichtete anorganische Pigmente, umfassend ein anorganisches Pigment, das eine nach dem Sol-Gel-Verfahren aus gelsbildenden Komponenten hergestellte und zu einem Xerogel oder Glas verdichtete Beschichtung mit einer Schichtdicke von mindestens 0,8 µm aufweist.

Diese Pigmente werden durch Sprühtrocknung einer Sol-Pigment-Dispersion und gegebenenfalls anschließende thermische Verdichtung der Xerogel-Schicht zu einer Glasschicht hergestellt. Die beschichteten Pigmente eignen sich zur Herstellung von Emails und Formkörpern.

DE 195 20 964 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 98 602 050/283

10/28

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft beschichtete anorganische Pigmente, ein Verfahren zu deren Herstellung nach dem Sol-Gel-Prozess sowie deren Verwendung zur Herstellung von Emails und Formkörpern.

Es ist bereits bekannt, auf plane Substrate Einkomponenten-(z. B.  $\text{SiO}_2$ ) oder Mehrkomponenten-Glasschichten nach dem Sol-Gel-Verfahren aufzubringen; siehe z. B. DE 37 19 339, DE 41 17 041 und DE 42 17 432. Andererseits ist es bekannt, anorganische Partikel mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens mit keramischen Beschichtungen zu versehen. Beispielsweise können  $\text{SiO}_2$ -Partikel mit einer  $\text{ZrO}_2$ -Schicht oder Kupferchromspinell-Teilen mit einer Mullitschicht versehen werden. Die Schichtdicke der Beschichtung liegt in diesen Fällen im nm-Bereich bis ca. 100 nm. Für den Schutz redoxempfindlicher anorganischer Pigmente gegen Oxidations- oder Reduktionsprozesse bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 700°C, wie sie zur Herstellung von Emails angewandt werden, sind derart dünne Schichten jedoch ungeeignet, da die Diffusion gasförmiger Stoffe nicht wirksam unterdrücken können. Außerdem lösen sich die sehr dünnen Beschichtungen in Gegenwart aggressiver Glasschmelzen, wie sie z. B. für Emaildekors auf Gläsern verwendet werden, in kurzer Zeit auf, wodurch das Pigment unter Farbänderung zersetzt oder in der Glasmatrize gelöst wird.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß es möglich ist, mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens intakte glasbildende Schichten auf anorganischen Pigmenten zu erzeugen, deren Schichtdicke um mehr als eine Größenordnung über der herkömmlicher Produkte liegt.

Gegenstand der Erfindung sind deshalb beschichtete anorganische Pigmente, umfassend ein anorganisches Pigment, das eine nach dem Sol-Gel-Verfahren aus glasbildenden Komponenten hergestellte und zu einem Xerogel oder Glas verdichtete Beschichtung mit einer Schichtdicke von mindestens 0,8 µm, vorzugsweise 1 bis 5 µm, aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser beschichteten anorganischen Pigmente, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) eine oder mehrere glasbildende Komponenten nach dem Sol-Gel-Verfahren zu einem Sol umsetzt,
- b) in dem erhaltenen Sol ein anorganisches Pigment oder eine Pigment-Vorstufe dispergiert,
- c) die Sol-Pigment-Dispersion durch Sprühtrocknen in ein beschichtetes anorganisches Pigment überführt, das eine Xerogel-Beschichtung aufweist, und
- d) gegebenenfalls die Xerogel-Beschichtung durch Wärmebehandlung zu einer glasartigen Schicht verdichtet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist schließlich die Verwendung der beschichteten anorganischen Pigmente zur Herstellung von Emails und Formkörpern. Um z. B. Emaildekors herzustellen, kann man das erfindungsgemäß beschichtete anorganische Pigment anstelle oder zusammen mit herkömmlichen Pigmenten in üblichen Emailpasten einsetzen.

Aufgrund der erfindungsgemäßen Beschichtung der anorganischen Pigmente ist es möglich,

- a) die anorganischen Pigmente im Temperaturbereich von 500 bis 800°C über einen für die Weiter-

verarbeitung ausreichenden Zeitraum gegen chemische (Oxidation, Reduktion, Zersetzung) oder physikalische (Schmelzen, Sublimieren, Verdampfen) Veränderung zu schützen, so daß keine Änderung der optischen Eigenschaften (z. B. Farbänderung) eintritt;

- b) ausreichend haftende Emaildekors mit hohen Pigmentanteilen bis zu 60 Gew.-% herzustellen;
- c) den Schwermetallanteil in Emaildekors zu reduzieren bzw. die Einbrandtemperatur des Emails zu senken, da das Glas der Beschichtung zur Herstellung des Emailverbundes nur angeschmolzen werden muß und deutlich höhere Viskosität aufweisen kann als bei herkömmlichen Emails auf Basis von Glasfritten;
- d) Emails herzustellen, die nur aus freiliegenden sphärischen Partikeln bestehen, wodurch die Verarbeitbarkeit wesentlich verbessert wird.

Für die Zwecke der Erfindung geeignete anorganische Pigmente sind z. B. Metall-Pigmente wie Ag, Au, Cu, Fe, Pb, Pd und Pt; und Metalloxid-Pigmente wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PdO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{ZrO}_2$ . Ebenfalls geeignet sind Metallhalogenide wie  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{AgI}$  und  $\text{CuCl}$ ; Metallcarbide wie  $\text{TiC}$  und  $\text{B}_4\text{C}$ ; Metallnitride wie  $\text{BN}$  und  $\text{TiN}$ ; Metallarsenide wie  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ; Metallphosphide wie  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ ; Metallchalcogenide (Sulfide, Selenide, Telluride) wie  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  und  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnSe}$  und  $\text{CdTe}$  sowie Mischphasen wie  $\text{ZnSe/PbS}$  und  $\text{CdS/PbS}$ . Eine weitere Gruppe geeigneter Pigmente sind Nichtmetall-Pigmente, in erster Linie Kohlenstoff z. B. in Form von Graphit oder Ruß; Nichtmetalloxid-Pigmente wie  $\text{SiO}_2$  und Mineralien, wie Glimmer, Spinelle, z. B. Magnetit oder Kupferchromspinell, Schwespat ( $\text{BaSO}_4$ ) oder Flußspat ( $\text{CaF}_2$ ).

Die Teilchengröße der anorganischen Pigmente kann im Nanometer-Bereich von 0,5 bis 500 nm, vorzugsweise 1 bis 100 nm und insbesondere 1 bis 25 nm, oder aber im Mikrometer-Bereich von 0,5 bis 100 µm, vorzugsweise 1 bis 50 µm und insbesondere 1 bis 5 µm, liegen.

Im Falle von nanoskopischen Pigmenten können mehrere Pigmentpartikel von dem Xerogel- oder Glasüberzug umschlossen sein. Die mikroskopischen Pigmentpartikel werden dagegen vorzugsweise einzeln beschichtet, jedoch können auch einige Pigmentpartikel mit einer gemeinsamen Xerogel- oder Glasschicht überzogen sein. Die geometrische Form der Pigmentpartikel ist beliebig, vorzugsweise jedoch sphärisch. Neben kugelförmigen Teilchen können auch plättchenförmige oder stäbchenförmige Pigmentteilchen angewandt werden.

Die Beschichtung der erfindungsgemäßen Pigmente hat eine Zusammensetzung, die einer üblichen Einkomponenten- oder Mehrkomponenten-Glaszusammensetzung entspricht. Geeignete Einkomponentensysteme sind z. B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ . Verwendbare Mehrkomponentensysteme sind z. B. Zweikomponentensysteme wie 70–90 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ /10–30 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; Dreikomponentensysteme wie  $\text{PbO/B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ; und Vierkomponentensysteme wie 65–92 Gew.-%  $\text{PbO}/5–20$  Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3/2–10$  Gew.-%  $\text{SiO}_2/1–5$  Gew.-%  $\text{ZnO}$ . Weitere Beispiele für geeignete Glaszusammensetzungen sind bei C. J. Brinker, G. W. Scherer: "Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990) und in den DE 19 41 191, DE 37 19 339, DE 41 17 041 und DE 42 17 432 genannt.

Zur Herstellung der beschichteten anorganischen Pigmente werden zunächst eine oder mehrere glasbildende Komponenten nach dem Sol-Gel-Verfahren zu einem Sol umgesetzt. Dies kann beispielsweise nach den in den oben genannten Druckschriften beschriebenen Methoden erfolgen, z. B. durch Hydrolyse und Kondensation einer flüssigen oder in einem Lösungsmittel gelösten Verbindung eines oder mehrerer Elemente aus der Gruppe Si, Al, Pb, Bi, P, Ti, Zn, Zr oder eines entsprechenden Vorkondensats, gegebenenfalls in Kombination mit im Reaktionsmedium löslichen Verbindungen mindestens eines Elements aus der Gruppe der Alkalimetalle (z. B. Na, K, Li), Erdalkalimetalle (z. B. Ca, Mg, Ba) und Bor und gegebenenfalls in Anwesenheit eines sauren oder basischen Kondensationskatalysators. Wegen weiterer Einzelheiten der Sol-Herstellung wird auf die oben genannte Literaturstelle von C. J. Brinker et al. und die oben genannten Patentschriften hingewiesen.

In dem erhaltenen Sol wird dann das anorganische Pigment oder eine Pigment-Vorstufe dispergiert, die unter den Bedingungen der anschließenden Sprühtrocknung und Wärmebehandlung in das gewünschte Pigment überführt wird. Zu diesem Zweck kann die Wärmebehandlung z. B. unter oxidativen oder reduktiven Bedingungen durchgeführt werden.

Die Dispergierung erfolgt vorzugsweise durch Ultraschall-Desintegration. Im Falle der Verwendung nanoskaliger Pigmente können die Dispersionen gegebenenfalls durch Zusatz geeigneter Komplexbildner stabilisiert werden.

Anschließend wird die erhaltene Sol-Pigment-Dispersion sprühtrocknet, im Falle von wässrigen Systemen vorzugsweise bei einer Temperatur von 100 bis 150°C. Hierbei entstehen mit einer Xerogel-Beschichtung versehene Pigmentpartikel mit einer Teilchengröße von 2 bis 100 µm, vorzugsweise 2 bis 10 µm.

Die Xerogel-Beschichtung kann gegebenenfalls anschließend in einem Sinterprozeß bei Temperaturen im Transformationsbereich der angewandten Glaszusammensetzung zu einer Glasschicht verdichtet werden. Die Verdichtung kann in Luft oder z. B. in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden.

Die Aufheizgeschwindigkeit liegt bis zu Temperaturen, in denen synechbedingte Restgruppen (z. B. organische Reste oder anorganische Reste wie Nitratgruppen) aus der Beschichtung entweichen, vorzugsweise in der Größenordnung von wenigen K/min. Oberhalb dieser Temperatur kann die weitere Verdichtung bis zur Endtemperatur mit deutlich höheren Aufheizgeschwindigkeiten bis zu 100 K/min erfolgen. Die Haltezeit bei der Verdichtungs-temperatur ist von der Verdichtungs-temperatur abhängig und bewegt sich im Bereich von einigen Minuten bis zu etwa 1 Stunde. Werden zur Verdichtung der Glasschicht Temperaturen angewandt, die deutlich oberhalb der Transformationstemperatur der Glaszusammensetzung liegen, so muß durch geeignete Maßnahmen (z. B. Wirbelschicht, Fallofen) ein Zusammenschmelzen der Partikel verhindert werden.

Zur Herstellung von Emails werden die beschichteten anorganischen Pigmente mit üblichen Zusatzstoffen wie Glasfritte und organischen Bindemitteln zu Emailpasten verarbeitet, die sich auf herkömmliche Weise bei Temperaturen von 500 bis 800°C zu Emaildekors verarbeiten lassen.

Formkörper können ebenfalls mit Hilfe bekannter Methoden hergestellt werden, nach denen trockene Pulver, Suspensionen und Pasten verarbeitet werden, die ein Newtonsches oder strukturviskoses, thixotropes,

rheopexes bzw. dilatantes Fließverhalten aufweisen.

Die Glasbeschichtung der erfindungsgemäßen beschichteten anorganischen Pigmente übt hierbei nicht nur eine Schutzfunktion für das Pigment aus, sondern übernimmt auch die Bindemittelfunktion.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

#### BEISPIEL 1

Herstellung eines Komposit-Emails auf Basis eines Glases der Zusammensetzung  $83,0\text{PbO} \cdot 13,0\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,4\text{SiO}_2 \cdot 1,6\text{ZnO}$  und eines Pigments (wahlweise  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Ausgangsmaterialien:

1200 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   
4,2 g Zinkacetatdihydrat  
20 600 ml Wasser  
120 ml 0,1 M Salpetersäure  
7,98 g Tetraethoxysilan (TEOS)  
38,81 g Trimethylborat in 24 ml Ethanol  
97,3 g Pigment ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

In einem 1000 ml Zweihals-Rundkolben mit Rückflußkühler und Tropfrührer werden 1200 g  $\text{Pb}(\text{II})$ -nitrat und 4,2 g Zinkacetatdihydrat in 600 ml Wasser gelöst. Man versetzt mit 120 ml 0,1 M Salpetersäure und anschließend mit 7,98 ml TEOS. Nach Erwärmung auf 60°C gibt man 38,81 ml Trimethylborat in 24 ml Ethanol tropfenweise hinzu und rührt drei Stunden bei gleicher Temperatur. Man erhält ein farbloses, transparentes Sol.

In diesem Sol werden mittels Ultraschall-Desintegration 97,4 g des entsprechenden Pigments dispergiert. Die Pigment-Sol-Suspension wird bei einer Düsentemperatur von 130°C sprühtrocknet. Man erhält ein schwarzes Pulver, das synechbedingte Restgruppen enthält, welche durch eine zweistündige Temperaturbehandlung bei 475°C entfernt werden.

Der erhaltene Kompositwerkstoff wird nach Zusatz herkömmlicher Siebdruckadditive auf herkömmliche Weise mittels Siebdruck verdrückt. Das nach dem Einbrennen bei Temperaturen von 500 bis 700°C erhaltene Dekor besteht zu jeweils 50% aus Glas und Pigment.

#### BEISPIEL 2

Herstellung eines Komposit-Emails auf Basis einer Glasfritte der Zusammensetzung 89,  $6\text{PbO} \cdot 5,2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5,2\text{SiO}_2$  und Graphit

Ausgangsmaterialien:

55 26,59 Pb ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>  
100 ml Wasser  
2,6 ml 0,1 M Salpetersäure  
3,61 g Tetraethoxysilan (TEOS)  
3,101 g Trimethylborat in 3,0 ml  
60 Ethanol  
8,6 g Graphit

Die Herstellung des Sols, der Pigment-Sol-Dispersion sowie deren Sprühtrocknung erfolgen wie in Beispiel 1.

Mit diesem System hergestellte Materialien können im Außeneinbrand bei Temperaturen von 500 bis 700°C verarbeitet werden.

## BEISPIEL 3

Herstellung von Komposit-Materialien auf Borosilikatbasis (15 Mol%  $B_2O_3$ , 85 Mol%  $SiO_2$ )

## Ausgangsmaterialien:

7 ml Ethanol  
30 ml 0,15 M HCl  
86,8 ml Tetraethoxysilan (TEOS)  
35,21 ml Trimethylborat (TMB)  
20 g Magnettit

Ethanol, TEOS und die Hälfte der benötigten HCl werden vermischt. Nach Hydrolyse des TEOS wird TMB tropfenweise zugegeben und anschließend 2 h bei 50°C gerührt. Anschließend werden die restliche HCl und das Magnetitpulver zugegeben und 5 min im Ultraschallbad dispergiert. Die Sprühtrocknung erfolgt analog Beispiel 1. Anschließend wird das beschichtete Pigment bei 700°C in  $N_2$ -Atmosphäre mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 K/min mit einer Haltezeit von 1 h und einer Abkühlgeschwindigkeit von ca. 5 K/min getempert.

## BEISPIEL 4

Herstellung eines Komposit-Emails auf Borosilikatbasis (14 Mol%  $B_2O_3$ , 86 Mol%  $SiO_2$ )

## Ausgangsmaterialien:

7 ml Ethanol  
34,8 ml 0,15 M HCl  
100,5 ml Tetraethoxysilan (TEOS)  
23,8 ml Trimethylborat (TMB)  
20 g Magnettit

Die Herstellung des Sols, der Pigment-Sol-Dispersion sowie deren Sprühtrocknung erfolgen analog Beispiel 3. Die thermische Nachbehandlung des Pigments zur Verdichtung der Beschichtung erfolgt jedoch bei 800°C in  $N_2$ -Atmosphäre. Durch die Beschichtung erhöht sich die zur Oxidation des Magnetits erforderliche Temperatur von 280°C auf 780°C (gemessen mittels DTA bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min in synthetischer Luft).

## BEISPIEL 5

Herstellung eines Komposit-Emails auf Phosphorborosilikatbasis (10P $_2$ O $_5$ -11B $_2$ O $_3$ -79SiO $_2$ )

## Ausgangsmaterialien:

20 ml Ethanol  
87,6 ml 0,15 M HCl  
270 ml Tetraethoxysilan (TEOS)  
117,7 ml Trimethylborat (TMB)  
27,2 g P $_2$ O $_5$   
50 g Magnettit

Ethanol, TEOS und die Hälfte der benötigten HCl werden vermischt. Nach Hydrolyse des TEOS wird TMB tropfenweise zugegeben und anschließend 2 h bei 50°C gerührt. Anschließend werden die restliche HCl, danach das P $_2$ O $_5$  und zuletzt das Magnetitpulver zugegeben und 5 min im Ultraschallbad dispergiert. Die

Sprühtrocknung erfolgt analog Beispiel 1. Anschließend wird das beschichtete Pigment bei 720°C in  $N_2$ -Atmosphäre mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 K/min mit einer Haltezeit von 1 h und einer Abkühlgeschwindigkeit von ca. 5 K/min getempert.

## BEISPIEL 6

Herstellung eines Schwarzpigmentes auf Basis eines Borosilikat-Xerogels

## Ausgangsmaterialien:

24,28 g Tetraethoxysilan (TEOS)  
20 ml 10%ige Essigsäure  
8,96 g Trimethylborat (TMB)

In einem 250 ml Einhals-Rundkolben mit Rückflüßkühler und Tropftrichter werden 24,28 g TEOS und 20 ml 10%ige Essigsäure gemischt. Nach Erwärmung auf 50°C versetzt man tropfenweise mit 8,96 g TMB und rührt eine Stunde bei dieser Temperatur.

Das so erhaltene farblose, transparente Sol wird bei einer Düstentemperatur von 130°C im Sprühtrockner getrocknet. Zur Herstellung des Schwarzpigmentes, bestehend aus Kohlenstoff-Kolloiden und einer Borosilikatmatrix der Zusammensetzung 70SiO $_2$ -30B $_2$ O $_3$ , wird dieses weiße Xerogelpulver mit einer Heizrate von 15 K/min auf 750°C erhitzt und diese Temperatur eine Stunde gehalten. Die Temperaturbehandlung kann dabei wahlweise in Luft- oder Inertgasatmosphäre erfolgen. Die Schwarzfärbung des resultierenden Pulvers stammt von Kohlenstoff-Kolloiden, die infolge unvollständiger Verbrennung restlicher organischer Gruppen im Xerogel verbleiben.

Dieses Schwarzpigment kann durch Zusatz üblicher Glasfritten und Siebdruckadditive zu einem schwarzen Emaildekor verarbeitet werden. Im Einbrandbereich von 500 bis 700°C treten sowohl beim Innen- als auch beim Außenbrand keine Verfärbungen des Dekors auf.

## BEISPIEL 7

Einbettung von Au-Kolloiden in eine SiO $_2$ -Matrix

## Ausgangsmaterialien:

100 ml 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTS)  
50 122 ml Wasser  
6,98 ml 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTS)  
50 ml Ethanol  
1,79 g Tetrachlorogoldsäurehydrazid  
[H[AuCl $_4$ ] · H $_2$ O]

In einem 250 ml Dreihals-Rundkolben mit Rückflüßkühler und Tropftrichter werden 100 ml GPTS und 122 ml H $_2$ O gemischt. Danach wird das Gemisch 2 h auf 120°C erhitzt und unter Rückflüß erhitzt. In einem zweiten Ansatz wird in einem 100 ml Zweihalskolben 1,79 g [H[AuCl $_4$ ] · H $_2$ O] in 50 ml Ethanol gelöst und tropfenweise mit 1,16 ml APTS in einem Verhältnis von 1:1 vorkomplexiert. Die erhaltene Goldlösung wird dann vorsichtig in das vorhydrolysierte GPTS-Sol eingerührt. Zu dem goldhaltigen GPTS-Sol wird dann noch 5,81 ml APTS langsam unter Zutropfen eingerührt und die fertige Lösung noch 10 min bei Raumtemperatur gerührt.

Das so erhaltene orangefarbene, transparente Sol wird

bei einer Düsentemperatur von 110°C im Sprühtrockner getrocknet. Zur Herstellung des Rotpigmentes, bestehend aus Gold-Kolloiden und einer Silikatmatrix  $\text{SiO}_2$ , wird dieses orangefarbene Xerogelpulver mit einer Heizrate von 70 K/h auf 1000°C erhitzt und diese Temperatur 15 Minuten gehalten. Die Temperaturbehandlung erfolgt in Luftatmosphäre. Die Rotfärbung des resultierenden Pulvers stammt von Au-Kolloiden im Größenbereich von 2 nm bis 50 nm, die durch Reduktion der Goldionen durch die organischen Bestandteile des Xerogels entstanden sind.

### BEISPIEL 8

#### Herstellung von beschichteten magnetischen Pigment-Partikeln

Es wurden 6 verschiedene Sole verwendet. Die Herstellung der Sole wurde nach folgenden Schemata durchgeführt:

Sol 1 ( $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 7:3$ ):

Die Synthese wurde in einem 250 ml Rundkolben unter ständigem Rühren durchgeführt.

86,6 ml Tetraethylorthosilicat

+ 7 ml wasserfreies unvergälltes Ethanol

+ 14,1 ml 0,15 M HCl

Es entsteht ein zweiphasiges Gemisch, welches bei Raumtemperatur solange gerührt wird, bis es einphasig wird. Danach erfolgt tropfenweise die Zugabe von + 37,8 ml Trimethylborat.

Anschließend wird das Sol 2 Stunden bei 50°C gehalten. Danach erfolgt die Zugabe von + 14,1 ml 0,15 M HCl.

Sol 2 ( $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$ ):

Die Synthese wurde in einem 250 ml Rundkolben unter ständigem Rühren durchgeführt.

100,5 ml Tetraethylorthosilicat

+ 7 ml wasserfreies unvergälltes Ethanol

+ 16,3 ml 0,15 M HCl

Es entsteht ein zweiphasiges Gemisch, welches bei Raumtemperatur solange gerührt wird, bis es einphasig wird. Danach erfolgt tropfenweise die Zugabe von + 25,6 ml Trimethylborat.

Anschließend wird das Sol 2 Stunden bei 50°C gehalten. Danach erfolgt die Zugabe von + 16,3 ml 0,15 M HCl.

Sol 3 ( $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 85:15$ ):

Die Synthese wurde in einem 250 ml Rundkolben unter ständigem Rühren durchgeführt.

107,8 ml Tetraethylorthosilicat

+ 7 ml wasserfreies unvergälltes Ethanol

+ 17,5 ml 0,15 M HCl

Es entsteht ein zweiphasiges Gemisch, welches bei Raumtemperatur solange gerührt wird, bis es einphasig wird. Danach erfolgt tropfenweise die Zugabe von + 19,4 ml Trimethylborat. Anschließend wird das Sol 2 Stunden bei 50°C gehalten. Danach erfolgt die Zugabe von + 17,5 ml 0,15 M HCl.

Sol 4 ( $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1; 2 \text{ Mol} \% \text{P}_2\text{O}_5$ ):

Die Synthese wurde in einem 250 ml Rundkolben unter ständigem Rühren durchgeführt.

100,5 ml Tetraethylorthosilicat

+ 7 ml wasserfreies unvergälltes Ethanol

+ 16,3 ml 0,15 M HCl

Es entsteht ein zweiphasiges Gemisch, welches bei Raumtemperatur solange gerührt wird, bis es einphasig wird. Danach erfolgt tropfenweise die Zugabe von + 25,6 ml Trimethylborat.

Anschließend wird das Sol 2 Stunden bei 50°C gehalten. Danach erfolgt die Zugabe von + 16,3 ml 0,15 M HCl

+ 1,63 g  $\text{P}_2\text{O}_5$

5 Sol 5 ( $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1; \text{Mol} \% \text{Al}_2\text{O}_3$ ):

Die Synthese wurde in einem 250 ml Rundkolben unter ständigem Rühren durchgeführt.

100,5 ml Tetraethylorthosilicat

+ 7 ml wasserfreies unvergälltes Ethanol

10 + 16,3 ml 0,15 M HCl

Es entsteht ein zweiphasiges Gemisch, welches bei Raumtemperatur solange gerührt wird, bis es einphasig wird. Danach erfolgt tropfenweise die Zugabe von + 25,6 ml Trimethylborat.

15 Anschließend wird das Sol 2 Stunden bei 50°C gehalten. Danach erfolgt die Zugabe von

+ 16,3 ml 0,15 M HCl

+ 3,06 g  $\text{AlCl}_3$

Sol 6 ( $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1; \text{Mol} \% \text{ZrO}_2$ ):

20 Die Synthese wurde in einem 250 ml Rundkolben unter ständigem Rühren durchgeführt.

100,5 ml Tetraethylorthosilicat

+ 7 ml wasserfreies unvergälltes Ethanol

+ 16,3 ml 0,15 M HCl

25 Es entsteht ein zweiphasiges Gemisch, welches bei Raumtemperatur solange gerührt wird, bis es einphasig wird. Danach erfolgt tropfenweise die Zugabe von

+ 25,6 ml Trimethylborat.

+ 5,15 ml Zirkon(IV)-propylat

30 70 Gew.-% Lsg in 1-Propanol

Anschließend wird das Sol 2 Stunden bei 50°C gehalten. Danach erfolgt die Zugabe von + 16,3 ml 0,15 M HCl.

35 Nach weiteren 2 Stunden bei 50°C werden in jeweils 150 ml der Sole 22,5 g Glimmer (Iridin 600) eingebracht und anschließend mit einem Sprühtrockner beschichtet. Die Düsentemperatur des Sprühtrockners betrug 134°C.

Das durch den Sprühtrocknenprozess erhaltene Pulver wurde anschließend einer Temperaturbehandlung unter Stickstoffatmosphäre (90 l/h) unterzogen. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug hierbei 1 K/min und die Haltezeit betrug 2 Stunden bei der erreichten Maximaltemperatur. Diese Temperatur lag bei der Beschichtung mit Sol 1 bei 750°C, bei der Beschichtung mit Sol 2 bei 860°C und bei den übrigen Beschichtungen bei 800°C. Nach dem Sinterprozess wurde der Ofen abgeschaltet und das Pulver auf Raumtemperatur abgekühlt.

#### Patentansprüche

1. Beschichtete anorganische Pigmente, umfassend ein anorganisches Pigment, das eine nach dem Sol-Gel-Verfahren aus glasbildenden Komponenten hergestellte und zu einem Xerogel oder Glas verdichtete Beschichtung mit einer Schichtdicke von mindestens 0,8 µm aufweist.

2. Beschichtete anorganische Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment ausgewählt ist unter Metall-Pigmenten wie Ag, Au, Cu, Fe, Pb, Pd und Pt.

3. Beschichtete anorganische Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment ausgewählt ist unter Metalloxid-Pigmenten wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PdO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{ZrO}_2$ .

4. Beschichtete anorganische Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment

ausgewählt ist unter Metallverbindungs-Pigmenten wie Metallhalogeniden, Metallcarbiden, Metallnitriden, Metallarseniden, Metallphosphiden und Metallchalkogeniden (Sulfiden, Seleniden, Telluriden).

5. Beschichtete anorganische Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment ausgewählt ist unter Nichtmetall-Pigmenten wie Kohlenstoff.

6. Beschichtete anorganische Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment ausgewählt ist unter Nichtmetalloxid-Pigmenten wie  $\text{SiO}_2$  oder Mineralien wie Glimmer, Spinellen, Schweferspat oder Flußspat.

7. beschichtete anorganische Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das unbeschichtete Pigment eine Teilchengröße im Bereich von 0,5 nm bis 100  $\mu\text{m}$  hat.

8. Beschichtete anorganische Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung eine Zusammensetzung hat, die einer üblichen Einkomponenten- oder Mehrkomponenten-Glaszusammensetzung entspricht.

9. Beschichtete anorganische Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Beschichtung mit einer Schichtdicke von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  aufweisen.

10. Beschichtete anorganische Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Korngröße von 2 bis 100  $\mu\text{m}$  aufweisen.

11. Verfahren zur Herstellung der beschichteten anorganischen Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine oder mehrere glasbildende Komponenten nach dem Sol-Gel-Verfahren zu einem Sol umsetzt,

b) in dem erhaltenen Sol ein anorganischen Pigment oder einer Pigment-Vorstufe dispergiert,

c) die Sol-Pigment-Dispersion durch Sprühtrocknen in ein beschichtetes anorganisches Pigment überführt, das eine Xerogel-Beschichtung aufweist, und

d) gegebenenfalls die Xerogel-Beschichtung durch Wärmebehandlung zu einer glasartigen Schicht verdichtet.

12. Verwendung der beschichteten anorganischen Pigmente nach Anspruch 1 zur Herstellung von Emails und Formkörpern.